

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b>  <b>B01D 53/94, B01J 23/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/56492</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 17. Dezember 1998 (17.12.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/03252  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 30. Mai 1998 (30.05.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 24 545.5      11. Juni 1997 (11.06.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> DAIMLER-BENZ AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Epplestrasse 225, D-70567 Stuttgart (DE). BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HARTWEG, Martin [DE/DE]; Am Wall 5, D-89155 Erbach (DE). FETZER, Thomas [DE/DE]; Wormser Landstrasse 144, D-67346 Speyer (DE). MORSBACH, Bernd [DE/DE]; Utestrasse 22, D-67069 Ludwigshafen (DE). KUMBERGER, Otto [DE/DE]; Rennershofstrasse 18, D-68163 Mannheim (DE).  <b>(74) Anwälte:</b> PÖPEL, Friedemann usw.; Daimler-Benz Aktiengesellschaft, FTP/S – C 106, D-70546 Stuttgart (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CN, CZ, JP, KR, MX, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> STORAGE CATALYST  <b>(54) Bezeichnung:</b> SPEICHERKATALYSATOR  <b>(57) Abstract</b>  <p>The invention relates to a storage catalyst for a flow of waste gases, especially of a combustion engine operating alternately on lean and rich fuel, preferably a diesel engine or a lean mixture engine, or for the waste gases of a combustion plant. The inventive catalyst comprises a constituent which is capable of catalytic reduction of nitric oxides at least in the presence of hydrocarbons, and a constituent which stores NOx at least below 100 °C. The catalytic constituent has the general chemical formula <math>A_aB_bO_4</math>, wherein A is one or several bivalent metals, B is one or several trivalent metals, <math>a + b \leq 3</math> and <math>a, b &gt; 0</math>. Said catalytic constituent also has at least microscopically a crystalline or crystal-like cubic grid structure with face-centred oxygen ions and tetrahedral or octahedral vacancies. The A-particles and up to 50 % of the B-particles are situated in said tetrahedral vacancies and the rest of the B-particles are situated in said octahedral vacancies. The reaction enthalpy or the chemical activity between the catalytic constituent and the NOx storage constituent is low at least up to temperatures of 600 °C, preferably 800 °C.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b>  <p>Die Erfindung betrifft einen Speicherkatalysator für einen Abgasstrang insbesondere einer im Wechsel Mager und Fett betriebenen Verbrennungsmaschine, vorzugsweise einem Dieselmotor oder einem Magermixmotor, oder für die Abgase eines Verbrennungskraftwerks mit einer zumindest bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen für Stickoxide katalytisch reduzierend wirkenden Komponente und mit einer zumindest unterhalb 100 °C NOx-speichernden Komponente. Die katalytisch aktive Komponente weist die allgemeine chemische Formel <math>A_aB_bO_4</math> auf, wobei A ein oder mehrere zweiwertige Metalle und B ein oder mehrere dreiwertige Metalle sind und wobei <math>a + b \leq 3</math> und <math>a, b &gt; 0</math> ist. Des weiteren weist die katalytisch aktive Komponente zumindest mikroskopisch eine kristalline oder kristallähnliche kubische Gitterstruktur mit flächenzentriert angeordneten Sauerstoffionen und tetraedrischen und oktaedrischen Lücken auf, in welchen tetraedrischen Lücken die A-Teilchen und bis zu 50 % der B-Teilchen und in welchen oktaedrischen Lücken die restlichen B-Teilchen angeordnet sind. Ferner ist die Reaktionsenthalpie bzw. die chemische Aktivität zwischen der katalytisch aktiven Komponente und der NOx-speichernden Komponente zumindest bis Temperaturen von 600 °C bevorzugt bis 800 °C gering.</p>		



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						



### Speicherkatalysator

Die Erfindung betrifft einen Speicherkatalysator gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1, wie er aus der gattungsbildend zugrundegelegten WO 97/02886 als bekannt hervorgeht.

Aus der zugrundegelegten WO97/02886 ist ein Speicherkatalysator zur Reduktion von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) in Abgasen von Magermixmotoren bekannt, der eine  $\text{NO}_x$  speichernde und eine  $\text{NO}_x$  katalytisch reduzierende Komponente aufweist. Die katalytisch aktive Komponente und die speichernde Komponente sind zumindest weitgehend getrennt voneinander auf einem Trägerkörper aufgebracht. Die das  $\text{NO}_x$  katalytisch reduzierende Komponente ist zumindest ein Element der Platingruppe, welches separat zu der das  $\text{NO}_x$  speichernden Komponente angeordnet ist. Die das  $\text{NO}_x$  speichernde Komponente besteht aus einem oder mehreren Materialien der Gruppe Metalloxide, Metallhydroxide, Metallcarbonate und gemischte Metalloxide, wobei das jeweils entsprechende Metall Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Magnesium, Kalzium, Strontium und/oder Barium ist.

Derartige - vorzugsweise Platin und eine Bariumverbindung aufweisenden - Speicherkatalysatoren unterliegen im Betrieb insbesondere bei Anwesenheit von Sauerstoff einer hohen thermischen Belastung und hierbei vor allem bei Temperaturen oberhalb von 600 °C einer schnellen Alterung. Derartige Belastungen finden aber bei der Freigabe des zuvor gebundenen  $\text{NO}_x$  und bei der Regeneration einer Sulfatvergiftung statt, so daß die vorbekann-



ten Speicherkatalysatoren eine verhältnismäßig kurz Lebensdauer aufweisen.

Ein weiterer Speicherkatalysator für Magermixmotoren ist bspw. aus der EP 562 805 A1 bekannt. Bei diesem Speicherkatalysator handelt es sich um einen Übergangsmetall/Zeolith-Katalysator, bei dem das Übergangsmetall in den zeolithischen Trägerkörper durch einen Ionenaustausch eingebracht wurde. Desweiteren ist aus dieser Schrift eine Abgasanlage für Magermixmotoren sowie eine für die Schadstoffreduktion notwendige Motorsteuerung bekannt.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, den zugrundegelegten Speicherkatalysator dahingehen weiterzuentwickeln, daß er eine geringere thermische Alterung aufweist. Diese verminderte Alterung soll der Speicherkatalysator insbesondere beim Einsatz in Abgasleitungen von im Mager/Fett-Mischbetrieb betriebenen Verbrennungsmotoren und hierbei besonders bevorzugt beim Tempern aufweisen.

Die Aufgabe wird bei einem zugrundegelegten Speicherkatalysator mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Durch die erfindungsgemäße Kombination der katalytisch aktiven Komponente und der NO<sub>x</sub>-speichernden Komponente mit gegenseitiger geringer chemischer Aktivität bei hohen Temperaturen (größer 600 °C, insbesondere höher 800 °C - weist der erfindungsgemäße Speicherkatalysator auch bei diesen Temperaturen eine lange thermische Lebensdauer auf. Desweiteren ist er u.a. durch einen zumindest weitgehenden Verzicht auf Edelmetalle auch billiger herzustellen.

Sinnvolle Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen entnehmbar. Im übrigen wird die Erfindung anhand von in den Figuren dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Dabei zeigt



- Fig. 1 ein  $\text{NO}_x/\text{CO}_2$ -Diagramm als Funktion der Temperatur einer  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -haltigen katalytisch aktiven Komponente, die eine Spinell-Struktur aufweist,
- Fig. 2 ein Diagramm einer  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Reduktion und  $\text{CO}$ -Oxidation über der Temperatur bei einer  $\text{Mg}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ -haltigen katalytisch aktiven Komponente, die eine Spinell-Struktur aufweist,
- Fig. 3 ein Diagramm einer  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Reduktion über der Temperatur bei einer 20 %  $\text{ZnO}$ , 16%  $\text{CuO}$  und 64 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen katalytisch aktiven Komponente, die eine Spinell-Struktur aufweist und zusätzlich mit 1,6 Gew.-%  $\text{CeO}_2$  imprägniert ist,
- Fig. 4 ein Diagramm einer  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Reduktion über der Temperatur bei einer 20 %  $\text{ZnO}$ , 16%  $\text{CuO}$  und 64 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen katalytisch aktiven Komponente, die eine Spinell-Struktur aufweist und zusätzlich mit 8 Gew.-%  $\text{CeO}_2$  imprägniert ist,
- Fig. 5 ein Diagramm einer  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Reduktion über der Temperatur bei einer 20 %  $\text{ZnO}$ , 16%  $\text{CuO}$  und 64 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen katalytisch aktiven Komponente, die eine Spinell-Struktur aufweist und zusätzlich mit einem  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{TiO}_2$ -haltigen Festkörper vermischt ist,
- Fig. 6 ein Diagramm einer  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Reduktion über der Temperatur bei einer 20 %  $\text{ZnO}$ , 16%  $\text{CuO}$  und 64 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen katalytisch aktiven Komponente, die eine Spinell-Struktur aufweist und zusätzlich 0,1 Gew.-% Vanadium aufweist,
- Fig. 7 ein Diagramm einer  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Reduktion über der Temperatur bei einer 20 %  $\text{ZnO}$ , 16%  $\text{CuO}$  und 64 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen katalytisch aktiven Komponente, die eine Spinell-



Struktur aufweist und zusätzlich 0.5 Gew.-% Palladium aufweist,

Fig. 8 ein Diagramm einer  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Reduktion über der Temperatur bei einer  $\text{Ag}\cdot\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -haltigen katalytisch aktiven Komponente, die eine Spinnell-Struktur aufweist

Fig. 9 ein Diagramm einer dynamischen  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Adsorption und  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Desorption über der Zeit bei einer  $\text{ZnCuAl}_2\text{O}_4$ -haltigen katalytisch aktiven Komponente, die eine Spinnell-Struktur aufweist und als speichernde Komponente zusätzlich noch 3,5%  $\text{BaCuO}_2$  aufweist und

Fig. 10 ein Diagramm einer dynamischen  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Adsorption und  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Desorption über der Zeit bei einer  $\text{ZnCuAl}_2\text{O}_4$ -haltigen katalytisch aktiven Komponente, die eine Spinnell-Struktur aufweist und als speichernde Komponente zusätzlich noch 7%  $\text{BaCuO}_2$  aufweist.

In den nachfolgenden Beispielen wird die katalytisch aktive Komponente gleichzeitig als Trägermaterial für die  $\text{NO}_x$ -speichernde Komponente verwendet. In allen Fällen ist die aktive Komponente ein Spinnell, wobei im Sinne der Erfindung unter einem Spinnell ein Material der allgemeinen chemischen Formel  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_4$  zu verstehen ist, das zumindest mikroskopisch eine kristallographische oder kristallähnliche kubische Gitterstruktur mit flächenzentriert angeordneten Sauerstoffionen und tetraedrischen und oktaedrischen Lücken aufweist, in welchen tetraedrischen Lücken die A-Teilchen und bis zu 50% der B-Teilchen und in welchen oktaedrischen Lücken die restlichen B-Teilchen angeordnet sind. Hier bezeichnet ein A- bzw. B-Teilchen nur deren kristallographische Anordnung.

Im Sinne der Erfindung sind als Spinelle auch unterstöchiometrische Verbindungen und/oder Zusammensetzungen anzusehen, bei denen das  $\text{B}_2\text{O}_3$  als Matrix fungiert und die im Röntgenspektrum die charakteristischen Spinnelllinien aufweisen, wobei der Spi-



nell der formalen Zusammensetzung  $A_aB_bO_4$  in einer  $B_bO_3$  Matrix vorliegt, so daß sich formal eine Stöchiometrie von  $A_a(1-x)B_bO_4$  ergibt. In stofflicher Hinsicht können die A-, wie auch die B-Teilchen unterschiedlich zueinander sein.

In den als Trägermaterial und als katalytisch aktive Komponente verwendeten Spinellen ist das A-Teilchen eines oder mehrere der Elemente der A-Gruppe der Mg, Ca, Mn, Fe, Ni, Co Cu, Zn, Sn und Ti und das B-Teilchen eines oder mehrere Elemente der B-Gruppe Al, Ga, In, Co, Fe, Cr, Mn, Cu, Zn, Sn, Ti und Ni. Allerdings ist zu beachten, daß keines der Elemente der Ausschlußgruppe Mn, Fe und Co gleichzeitig ein A- und ein B-Teilchen sein kann.

Als besonders zweckmäßig haben sich hier bei folgende zumindest spinellartige Zusammensetzungen erwiesen:  $(MgCu)Al_2O_4$ ,  $(CuCu)Al_2O_4$ ,  $(CuZn)Al_2O_4$ ,  $(CoZn)CuAl_2O_4$ , Gemische aus  $(ZnCu)Al_2O_4$  mit  $WO_3$  und/oder  $V_2O_5$  und/oder  $TiO_2$  und hierbei insbesondere in der Zusammensetzung  $Mg_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ ,  $Cu_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ ,  $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Al_2O_4$ ,  $Co_{0.25}Zn_{0.25}Cu_{0.5}Al_2O_4$ , oder deren Gemische mit 10%  $WO_3$  und 6%  $V_2O_5$  und/oder 84%  $TiO_2$  und/oder  $Al_2O_3$ .

Des weiteren kann es sich in maschen Fällen günstig sein, die katalytisch aktive Komponente zusätzlich mit weiteren katalytisch aktiven Elementen, insbesondere mit Palladium, Platin, Rhodium, Rutenium, Osmium, Iridium, Rhenium und/oder seltene Erden wie Lantan und Cer, Vanadium, Titan, Niob, Molybdän, Wolfram und/oder deren Salze und/oder deren Oxide zu versehen.

Auf einige dieser eben genannten Materialien bzw. deren Kombinationen wird beispielhaft in den nachfolgenden Beispielen genauer eingegangen.

#### Beispiel 1)

Als Spinell wird ein mit Kupfer imprägnierter Kupfer/Aluminium-Spinell, insbesondere der Zusammensetzung  $Cu_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$  verwandt. Die Herstellung des Spinells erfolgt mit einem Verfah-



ren, wie es aus der DE 43 01 470 A1 bekannt ist. Zur Aufnahme eines  $\text{NO}_x/\text{CO}_2$ -Diagramms in Abhängigkeit der Temperatur wurden 10 Gramm Split des Cu-imprägnierten  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ -Spinells in einen senkrecht angeordneten Quarzreaktor (Durchmesser 20 mm, Höhe ca. 500 mm) vorgelegt, bei dem zur Exposition der Probe in dessen Mitte eine gasdurchlässige Fritte angeordnet ist. Die Schütthöhe betrug etwa 15 mm. Um den Quarzreaktor ist ein Ofen angeordnet, der den Reaktormittelteil auf einer Länge von ca. 100 mm beheizt, wobei Temperaturen bis zu 550 °C erreichbar sind.

Durch das Trägermaterial wurde ein Gasgemisch mit einer Raumgeschwindigkeit von ca. 10000 pro Stunde hindurchgeleitet, das aus 1000 ppm  $\text{NO}$ , 1000 ppm Propen, 10% Sauerstoff und dem Rest Argon als Trägergas besteht. Hinter dem Reaktor wurde die  $\text{NO}$ -Konzentration mit einem Gasdetektor gemessen, wobei vor der Detektion eventuell gebildetes  $\text{NO}_2$  in einem Konverter zu dem Stickoxid  $\text{NO}$  reduziert wurde. Simultan wurde eine Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu  $\text{CO}_2$  durch Messung des  $\text{CO}_2$ -Gehalts durch den Gasdetektor beobachtet.

Das Ergebnis der Messung des  $\text{Cu}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ -Spinells gemäß Beispiel 1 ist in Figur 1 dargestellt. Das Diagramm zeigt den Verlauf des  $\text{NO}$ - und des  $\text{CO}_2$ -Anteiles als Funktion der Temperatur. Es ergibt sich eine deutliche Abnahme der  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Konzentration mit zunehmender Temperatur, die zwischen ca. 276 bis 294°C einen Tiefpunkt erreicht und anschließend wieder ansteigt. Für das Cu imprägnierten  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  wird ab ca. 200 °C eine drastische Abnahme der  $\text{NO}_x$ -Konzentration beobachtet, wobei gleichzeitig die Kohlenwasserstoffe zu  $\text{CO}_2$  zersetzt werden, wie es sich an der Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Konzentration zeigt. Das Temperaturfenster, in dem eine Reduktion des  $\text{NO}_x$  vorliegt, beträgt je nach Zusammensetzung des Materials zwischen 200 °C und 400 °C.

Da bei den nachfolgenden Beispielen 2 bis 7 das verwendete Meßverfahren vergleichbar zu dem in Beispiel 1 ist, wird bei den



Beispielen 2 bis 7 nur noch auf die sich ergebenden Unterschiede eingegangen.

#### Beispiel 2)

Als Spinell wird ein Magnesium/Kupfer/Aluminium-Spinell, insbesondere der Zusammensetzung  $Mg_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$  verwandt. Die Herstellung des Spinells erfolgt günstigerweise analog einem Verfahren, wie es aus der DE 43 01 470 A1 bekannt ist.

Das Ergebnis der Messung des  $Mg_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ -Spinells gemäß Beispiel 2 ist in Figur 2 dargestellt. Es ergibt sich eine deutliche Abnahme der NO-Konzentration mit zunehmender Temperatur, die bei ca. 320 °C einen Tiefpunkt erreicht.

#### Beispiel 3)

Als katalytisch aktive Komponente wird ein eine Spinellstruktur aufweisendes Gemenge der Zusammensetzung 20 % ZnO, 16% CuO, und 64 %  $Al_2O_3$  verwandt - in den folgenden Beispielen 3 bis 7 vereinfachend  $ZnCuAl_2O_4$ -Spinell genannt - das mit 1,6 Gew.-%  $CeO_2$  imprägniert ist.

Das Ergebnis der Messung des  $ZnCuAl_2O_4$ -Spinells gemäß Beispiel 3 ist in Figur 3 dargestellt. Es ergibt sich eine deutliche Abnahme der  $NO_x(NO)$ -Konzentration mit zunehmender Temperatur, die bei ca. 430 °C einen Tiefpunkt erreicht und anschließend wieder ansteigt. Für das  $ZnCuAl_2O_4$ -Spinell + 1,6 Gew.-%  $CeO_2$  wird ab ca. 150 °C eine drastische Abnahme der  $NO_x$ -Konzentration beobachtet, wobei gleichzeitig die Kohlenwasserstoffe zu  $CO_2$  zer setzt werden, wie es sich an der Zunahme der  $CO_2$ -Konzentration zeigt. Das Temperaturfenster, in dem eine Reduktion des  $NO_x$ 's vorliegt, beträgt je nach Zusammensetzung des Materials zwischen 150 °C und 500 °C.



Beispiel 4)

Als Spinell wird ein obiger  $\text{ZnCuAl}_2\text{O}_4$ -Spinell verwendet, der zusätzlich 8 Gew.-%  $\text{CeO}_2$  aufweist. Zur Herstellung dieses Spinells wird, ausgehend von einem  $\text{ZnCuAl}_2\text{O}_4$ -Spinell, der Spinell mit 8 Gew.-%  $\text{CeO}_2$  imprägniert.

Das Ergebnis der Messung des mit 8 Gew.-% imprägnierten  $\text{ZnCuAl}_2\text{O}_4$ -Spinells gemäß Beispiel 4 ist in Figur 4 dargestellt. Es ergibt sich eine deutliche Abnahme der  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Konzentration mit zunehmender Temperatur, die bei ca. 300 °C einen Tiefpunkt erreicht und anschließend wieder ansteigt.

Für den  $\text{ZnCuAl}_2\text{O}_4$ -Spinell + 8 Gew.-%  $\text{CeO}_2$  wird ab ca. 200 °C eine drastische Abnahme der  $\text{NO}_x$ -Konzentration beobachtet, wobei gleichzeitig die Kohlenwasserstoffe zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt werden, wie es sich an der Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Konzentration zeigt. Das Temperaturfenster, in dem eine Reduktion des  $\text{NO}_x$ 's vorliegt, beträgt je nach Zusammensetzung des Materials zwischen 200 °C und 500 °C.

Beispiel 5)

Als Spinell für das Trägermaterial wird das schon erwähnte  $\text{ZnCuAl}_2\text{O}_4$ -Spinell verwendet, das nunmehr mit den Oxiden von Wolfram, Vanadium und Titan vermischt ist. Das Gemisch weist zu 50 Gew.-% das  $\text{ZnCuAl}_2\text{O}_4$ -Spinell auf, wobei die restlichen 50 Gew.-% des Gemisches aus 5 Gew.-%  $\text{WO}_3$ , 3 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$  und 42 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  gebildet ist.

Als Ergebnis der Messung des Spinells gemäß Beispiel 5 ist in Figur 5 dargestellt. Es ergibt sich eine deutliche Abnahme der  $\text{NO}_x(\text{NO})$ -Konzentration mit zunehmender Temperatur, die bei ca. 240 °C einen Tiefpunkt erreicht und anschließend wieder ansteigt.



Für das Gemisch wird ab ca. 150 °C eine drastische Abnahme der NO<sub>x</sub>-Konzentration beobachtet, wobei gleichzeitig die Kohlenwasserstoffe zu CO<sub>2</sub> zersetzt werden, wie es sich an der Zunahme der CO<sub>2</sub>-Konzentration zeigt. Das Temperaturfenster, in dem eine Reduktion des NO<sub>x</sub>'s vorliegt, beträgt je nach Zusammensetzung des Materials zwischen 150 °C und 500 °C.

#### Beispiel 6)

Als Spinell für das Trägermaterial wird ein ZnCuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinell der bekannten Zusammensetzung verwendet, der mit 0,1 % Vanadium imprägniert ist.

Als Ergebnis der Messung des Spinells gemäß Beispiel 6 ist in Figur 6 dargestellt. Es ergibt sich eine deutliche Abnahme der NO<sub>x</sub>(NO)-Konzentration mit zunehmender Temperatur, die bei ca. 300 °C einen Tiefpunkt erreicht und anschließend wieder ansteigt.

Für den ZnCuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinell + Vanadium wird ab ca. 170 °C eine drastische Abnahme der NO<sub>x</sub>-Konzentration beobachtet, wobei gleichzeitig die Kohlenwasserstoffe zu CO<sub>2</sub> zersetzt werden, wie es sich an der Zunahme der CO<sub>2</sub>-Konzentration zeigt. Das Temperaturfenster, in dem eine Reduktion des NO<sub>x</sub>'s vorliegt, beträgt je nach Zusammensetzung des Materials zwischen 170 °C und 500 °C.

#### Beispiel 7)

Als Spinell für das Trägermaterial wird erneut der ZnCuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinell verwendet, der mit 0.5% Palladium imprägniert ist.

Als Ergebnis der Messung des Spinells gemäß Beispiel 7 ist in Figur 7 dargestellt. Es ergibt sich eine deutliche Abnahme der NO<sub>x</sub>(NO)-Konzentration mit zunehmender Temperatur, die bei ca. 280 °C einen Tiefpunkt erreicht und anschließend wieder ansteigt.



Für den  $\text{ZnCuAl}_2\text{O}_4$ -Spinell + 0.5 Gew.-% Pd wird ab ca. 180 °C eine drastische Abnahme der  $\text{NO}_x$ -Konzentration beobachtet, wobei gleichzeitig die Kohlenwasserstoffe zu  $\text{CO}_2$  zersetzt werden, wie es sich an der Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Konzentration zeigt. Das Temperaturfenster, in dem eine Reduktion des  $\text{NO}_x$ 's vorliegt, beträgt je nach Zusammensetzung des Materials zwischen 180 °C und 500 °C.

#### Beispiel 8

Als katalytisch aktive Komponente wird ein silberhaltiger Spinell der allgemeinen chemischen Formel  $\text{Ag}\cdot\text{CuAl}_2\text{O}_4$  verwendet, der gemäß einem aus der WO 94/02244 bekannten Verfahren hergestellt wurde. Der Spinell hat die Eigenschaft, daß im stickoxidhaltigen Gas bei Temperaturen unterhalb 145 °C  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ) gespeichert und es oberhalb 145 °C wieder freigegeben wird.

Von besonderem Interesse ist der Umstand, daß dieser Prozeß auch dann stattfindet, wenn in dem Abgas nicht vernachlässigbare Anteile Wasser vorliegt. Dieser sich überraschend ergebende Effekt ist aus dem beiliegenden Diagramm nach Figur 8 ersichtlich.

Zur Messung des Diagramms nach Figur 8 wurde das in Pellets extruierte poröse Spinell in einem beheizbaren Reaktor einem Gasstrom ausgesetzt, dessen Strömungsgeschwindigkeit ca. 30 000 l/h betrug. Die Zusammensetzung des Gases war wie folgt: Ar + 800 ppm NO + 800 ppm  $\text{C}_2\text{H}_4$  + 10%  $\text{O}_2$  + 8%  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus dem Diagramm, das zum Vergleich auch das Verhalten andere Spinelle bei Anwesenheit von Wasser aufweist, ist deutlich die Speicherung von NO unterhalb von 145 °C erkennbar. Des weiteren zeigt der Anstieg oberhalb von 145 °C der NO-Konzentration über den eingeleiteten Anteil von 800 ppm NO hinaus, daß das zuvor gespeicherte NO wieder abgegeben wird. Da bei einer Verbrennung von fossilen Brennstoffen Wasser entsteht ist diese Eigenschaft Spinells von wichtiger Bedeutung.



Weitere Untersuchungen an den genannten Spinellen ergaben eine hohe Beständigkeit gegenüber  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### Beispiel 9

Als Spinell für das Trägermaterial und für die katalytische Komponente wird ein  $\text{ZnCuAl}_2\text{O}_4$ -Spinell der bekannten Zusammensetzung verwendet, der mit 3.5 % Bariumcuprat ( $\text{BaCuO}_2$ ) als speichernde Komponente imprägniert ist.

Das Langzeitverhalten dieses Speicherkatalysators wurde in dem Diagramm nach Figur 9 über der Zeit aufgetragen. In dem Diagramm ist der Verlauf der Temperatur (Meßpunkte sind mit dem Zeichen "▽" gekennzeichnet), der Verlauf der  $\text{NO}_x$ -Konzentration (Meßpunkte sind mit dem Zeichen "□" gekennzeichnet) und der Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Konzentration (Meßpunkte sind mit dem Zeichen "Δ" gekennzeichnet) aufgetragen, wobei die  $\text{CO}_2$ -Konzentration an rechten und die Temperatur sowie die  $\text{NO}_x$ -Konzentration an der linken Koordinate aufgetragen ist.

Die Messung erfolgte anhand eines Dauerversuches und zeigt die genannten Verläufe in der Zeit von 223000 s bis 228000 s also ca. 62 Stunden nach dem Beginn des Dauerversuchs. Der Versuchsablauf wurde periodisch wiederholt, wobei der Speicherkatalysator immer auf ca. 350 °C beheizt wurde.

Während den etwa 10 min. andauernden Adsorptionsphasen wurde entsprechend einem Magerbetrieb eines Magermixmotors ein sauerstoffhaltiges Gas eingeleitet. Das Gas hatte die folgende Zusammensetzung: Ar + 1000 ppm NO + 1000 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$  + 10%  $\text{O}_2$ .

Während den Desorptionsphasen, in denen das zuvor adsorbierte  $\text{NO}_x$  in einer sauerstofffreien Atmosphäre umgesetzt wird, wurde entsprechend einem Fettbetrieb eines Magermixmotors ein sauerstofffreies und dafür aber stark kohlenwasserstoffhaltiges Gas



eingeleitet. Das Gas hatte die folgende Zusammensetzung: Ar + 1000 ppm NO + 3000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

Das Ergebnis der Messung an einem erfindungsgemäßen Speicherkatalysator gemäß Beispiel 9 ist in Figur 9 dargestellt und wies einen Gesamtumsatz an NO<sub>x</sub> von über 80 % auf.

In dem Diagramm nach Figur 9 ist die Desorbptionsphase an einem steilen Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration (CO<sub>2</sub>-Peak) zu erkennen. Die Zeitdauer zwischen zwei CO<sub>2</sub>-Peaks ist die Adsorbptionsphase. Sie dauert etwa 10 Min.

Bei dem vorliegenden Speicherkatalysator gemäß Beispiel 9 findet während der Adsorbptionsphase ein flacher und stetiger Anstieg der NO<sub>x</sub>-Konzentration statt, der auf eine Sättigung des Speicherkatalysators an NO<sub>x</sub> hinweist. Daher sollte bei einer großtechnischen Verwendung vorzugsweise in Verbrennungskraftwerken und bei einer Verwendung zur Abgasreinigung die Adsorbptionsphase bei dieser Zusammensetzung des Speicherkatalysators wesentlich kürzer als 10 min eingestellt werden.

Am Ende der Adsorbptionsphase wird der Sauerstoff abgedreht und die Propen-Konzentration (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), also die Konzentration an Kohlenwasserstoff auf den dreifachen Wert gesteigert. Durch diese Maßnahme wird die Desorbptionsphase eingeleitet. Während der Desorbptionsphase erfolgt die Freigabe des zuvor gespeicherten NO<sub>x</sub>, das anschließend umgesetzt wird. Die Umsetzung ist an dem während der Desorbptionsphase auftretenden CO<sub>2</sub>-Peak zu erkennen. Durch die hierbei stattfindenden Reaktion erfolgt eine Eigenerwärmung des Materials des Speicherkatalysators.

Zu Beginn der etwa 1 min andauernden Desorbptionsphase erfolgt kurzzeitig vor dem CO<sub>2</sub>-Peak, der auf eine Umsetzung des NO<sub>x</sub> hinweist, ein steiler Anstieg der NO<sub>x</sub>-Konzentration (NO<sub>x</sub>-Peak). Der NO<sub>x</sub>-Peak beruht auf einer zu Beginn der Desorbptionsphase vorliegende geringe Durchtränkung des Speicherkatalysators mit



Kohlenwasserstoffen und ist auf den apparativen Aufbau der Versuchsanlage zurückzuführen.

#### Beispiel 10

Als Spinell für das Trägermaterial und für die katalytische Komponente wird ein  $\text{ZnCuAl}_2\text{O}_4$ -Spinell der bekannten Zusammensetzung verwendet, der mit 7% Bariumcuprat ( $\text{BaCuO}_2$ ) imprägniert ist.

Das Langzeitverhalten dieses Speicherkatalysators wurde in dem Diagramm nach Figur 10 über der Zeit aufgetragen. In dem Diagramm ist der Verlauf der Temperatur (Meßpunkte sind mit dem Zeichen "▽" gekennzeichnet), der Verlauf der  $\text{NO}_x$ -Konzentration (Meßpunkte sind mit dem Zeichen "□" gekennzeichnet), der Verlauf der  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Konzentration (Meßpunkte sind mit dem Zeichen "o" gekennzeichnet) sowie der Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Konzentration (Meßpunkte sind mit dem Zeichen "Δ" gekennzeichnet) aufgetragen, wobei die  $\text{CO}_2$ -Konzentration an rechten und die Temperatur, die  $\text{NO}_x$ -Konzentration sowie die  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Konzentration an der linken Koordinate aufgetragen ist.

Die Messung erfolgte anhand eines Dauerversuches und zeigt die genannten Verläufe in der Zeit von 341000 s bis 346000 s also ca. 95 Stunden nach dem Beginn des Dauerversuchs. Die Versuchsdurchführung und die Versuchsparameter waren die Gleichen wie im Beispiel 9, weshalb hier nicht mehr darauf eingegangen wird.

Das Ergebnis der Messung an einem erfindungsgemäßen Speicherkatalysator gemäß Beispiel 10 ist in Figur 10 dargestellt. Auch in dem Diagramm nach Figur 10 ist die etwa eine Minute andauernde Desorptionsphase an einem steilen Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration ( $\text{CO}_2$ -Peak) zu erkennen. Die zwischen zwei Desorptionsphasen liegende Adsorptionsphase dauert wiederum etwa 10 Minuten.



Bei dem vorliegenden Speicherkatalysator gemäß Beispiel 10 findet während der Adsorptionsphase allenfalls ein geringfügiger Anstieg der  $\text{NO}_x$ -Konzentration statt. Durch die Erhöhung des Anteils an  $\text{BaCuO}_2$  als speichernde Komponente ist also während der Adsorptionsphase die Sättigung des Speicherkatalysators an  $\text{NO}_x$  verringert, wodurch die maximale Zeitdauer der Adsorptionsphase dieses Speicherkatalysators gegenüber demjenigen nach Beispiel 9 erhöht ist.

Am Ende der Adsorptionsphase wird wie im Beispiel 9 der Sauerstoff abgedreht, die Propen-Konzentration ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) gesteigert und die Desorptionsphase eingeleitet.

Auch hier erfolgt zu Beginn der Desorptionsphase kurzzeitig vor dem  $\text{CO}_2$ -Peak ein steiler Anstieg der  $\text{NO}_x$ -Konzentration ( $\text{NO}_x$ -Peak). Auch in diesem Fall beruht der  $\text{NO}_x$ -Peak auf eine zu Beginn der Desorptionsphase vorliegende zu geringe Durchtränkung des Speicherkatalysators mit Kohlenwasserstoffen und ist ebenfalls auf den apparativen Aufbau der Versuchsanlage zurückzuführen.

Da die erfindungsgemäßen Spinell aufweisenden Speicherkatalysatoren auch bei hohen Temperaturen ein gutes Langzeitverhalten aufweisen, sind sie vor diesem Hintergrund auch noch als sogenannte 3-Wege-Katalysatoren geeignet. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Abgasreinigung bei Verbrennungskraftwerken.



### Patentansprüche

1. Speicherkatalysator für einen Abgasstrang insbesondere einer im Wechsel Mager und Fett betriebenen Verbrennungsmaschine, vorzugsweise einem Dieselmotor oder einem Magermixmotor, oder für die Abgase eines Verbrennungskraftwerks, mit einer zumindest bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen für Stickoxide katalytisch reduzierend wirkenden Komponente und mit NOx-speichernden Komponente,

d a d u r c h     g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß die katalytisch aktive Komponente die allgemeine chemische Formel  $A_aB_bO_4$  aufweist, wobei A ein oder mehrere zweiwertige Metalle und B ein oder mehrere dreiwertige Metalle sind und wobei  $a + b \leq 3$  und  $a, b > 0$  ist, daß die katalytisch aktive Komponente zumindest mikroskopisch eine kristalline oder kristallähnliche kubisch Gitterstruktur mit flächenzentriert angeordneten Sauerstoffionen und tetraedrischen und oktaedrischen Lücken aufweist, in welchen tetraedrischen Lücken die A-Teilchen und bis zu 50% der B-Teilchen und in welchen oktaedrischen Lücken die restlichen B-Teilchen angeordnet sind und daß die Reaktionsenthalpie bzw. die chemische Aktivität zwischen der katalytisch aktiven Komponente und der NOx-speichernden Komponente zumindest bis Temperaturen von 600 °C bevorzugt bis 800 °C gering ist.

2. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
d a d u r c h     g e k e n n z e i c h n e t ,



daß die A-Teilchen ein oder mehrere Elemente der A-Gruppe der Mg, Ca, Mn, Fe, Ni, Co Cu, Zn, Sn und Ti sind und daß die B-Teilchen ein oder mehrere Elemente der B-Gruppe Al, Ga, In, Co, Fe, Cr, Mn, Cu, Zn, Sn, Ti und Ni sind, wobei die Elemente der Ausschlußgruppe Mn, Fe und Co nicht gleichzeitig A- und B-Teilchen ist.

3. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß die katalytisch aktive Komponente ein Material der chemischen Formel  $Al_{a1}A2_{a2}B_bO_4$  ist, wobei die A1- und die A2-Teilchen Teilchen der A-Gruppe sind, wobei gilt  $a1 + a2 + b = 3$  und  $a1, a2, b > 0$ .

4. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß die katalytisch aktive Komponente ein Material der chemischen Formel  $Al_{a1}A2_{a2}B_2O_4$  ist, wobei die A1- und die A2-Teilchen Teilchen der A-Gruppe sind, wobei gilt  $a1 + a2 \leq 1$  und  $a1$  und  $a2 > 0$ .

5. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß die katalytisch aktive Komponente ein Material der chemischen Formel  $Al_{0.5}A2_{0.5}B_2O_4$  ist, wobei die A1- und die A2-Teilchen Teilchen der A-Gruppe sind.

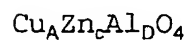
6. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß die katalytisch aktive Komponente eine  $Al_2O_3$ -Basis aufweist.

7. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß der Speicherkatalysator Zeolith aufweist, und daß die katalytisch aktive Komponente mit dem Zeolith vermischt und/oder auf den Zeolith aufgetragen ist.



8. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß der prozentuale Anteil der Metalloxide der katalytisch aktiven Komponente am Gewicht des Speicherkatalysators zwischen 2 und 50 %, insbesondere zwischen 10 und 30 % beträgt.

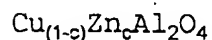
9. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß die katalytisch aktive Komponente ein Kupferoxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell der chemischen Formel



ist, wobei gilt:

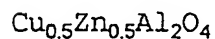
$$A + C + D \leq 3 \text{ und } A > 0, C > 0, \text{ und } D > 0.$$

10. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß die katalytisch aktive Komponente ein Kupferoxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell der chemischen Formel



ist, wobei gilt:  $0 < c < 1$ .

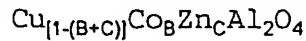
11. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß die katalytisch aktive Komponente ein Kupferoxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell mit der chemischen Formel



ist.

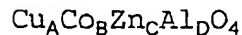


12. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß die katalytisch aktive Komponente ein Kupferoxid-  
 Kobaltoxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell mit der chemischen  
 Formel



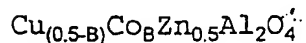
ist, wobei gilt:  $0 < (B + C) < 1$  mit  $B > 0$  und  $C > 0$ .

13. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß die katalytisch aktive Komponente ein Kupferoxid-  
 Kobaltoxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell der chemischen Formel



ist, wobei gilt:  $A + B + C + D \leq 3$  mit  $A > 0$ ,  $B > 0$ ,  $C > 0$  und  $D > 0$ .

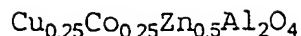
14. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß die katalytisch aktive Komponente ein Kupferoxid-  
 Kobaltoxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell mit der chemischen  
 Formel



ist, wobei gilt:  $0 < B < 0.5$

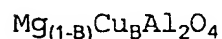
15. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß die katalytisch aktive Komponente ein Kupferoxid-  
 Kobaltoxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell mit der chemischen  
 Formel





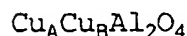
ist.

16. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die katalytisch aktive Komponente ein Magnesiumoxid-  
Kupferoxid-Aluminiumoxid-Spinell der chemischen Formel



ist, wobei gilt:  $0 < B < 1$  mit  $B > 0$  und insbesondere mit  $B = 0.5$ .

17. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die katalytisch aktive Komponente ein mit Kupfer imprä-  
gnierter Kupferoxid-Aluminiumoxid-Spinell der chemischen Formel



ist, wobei gilt:

$A + B \leq 1$  und  $A, B > 0$ .

18. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Speicherkatalysator Ceroxid aufweist und daß der Ge-  
wichtsanteil des Ceroxids zwischen 0.5 und 15 Gewichtsprozent,  
insbesondere zwischen 1 und 8 Gew.-% beträgt.

19. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die NO<sub>x</sub>-speichernde Komponente eine Erdalkali-Verbindung  
und/oder eine Alkali-Verbindung und/oder ein Carbonat und/oder  
ein Cuprat ist.



20. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Carbonat eine basische Metallkomponente aufweist.
21. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Carbonat ein Alkali- und/oder ein Erdalkalicarbonat  
ist.
22. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die NO<sub>x</sub>-speichernde Komponente Barium (Ba) aufweist.
23. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die NO<sub>x</sub>-speichernde Komponente Bariumcuprat aufweist.
24. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Speicherkatalysator Silber aufweist, insbesondere im-  
prägniert ist.
25. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Speicherkatalysator ein oder mehrere katalytisch aktive  
Elemente wie Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iri-  
dium, Rhenium und/oder seltene Erden wie Lantan und Cer, Vana-  
dium, Titan, Niob, Molybdän, Wolfram und/oder deren Salze  
und/oder deren Oxide aufweist.
26. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die katalytisch aktive Komponente bei Temperaturen unter-  
halb der Aktivierungstemperatur, bei der die katalytische Re-  
duktion des NO<sub>x</sub>- einsetzt, ebenfalls eine NO<sub>x</sub>-speichernde Kom-  
ponente ist.

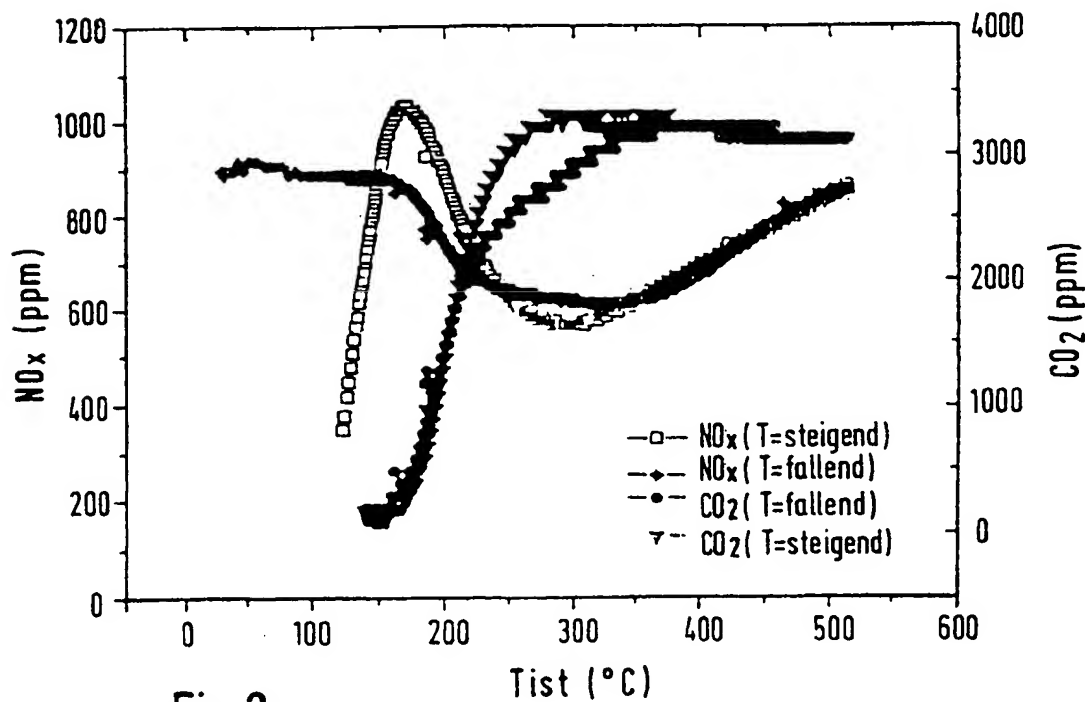
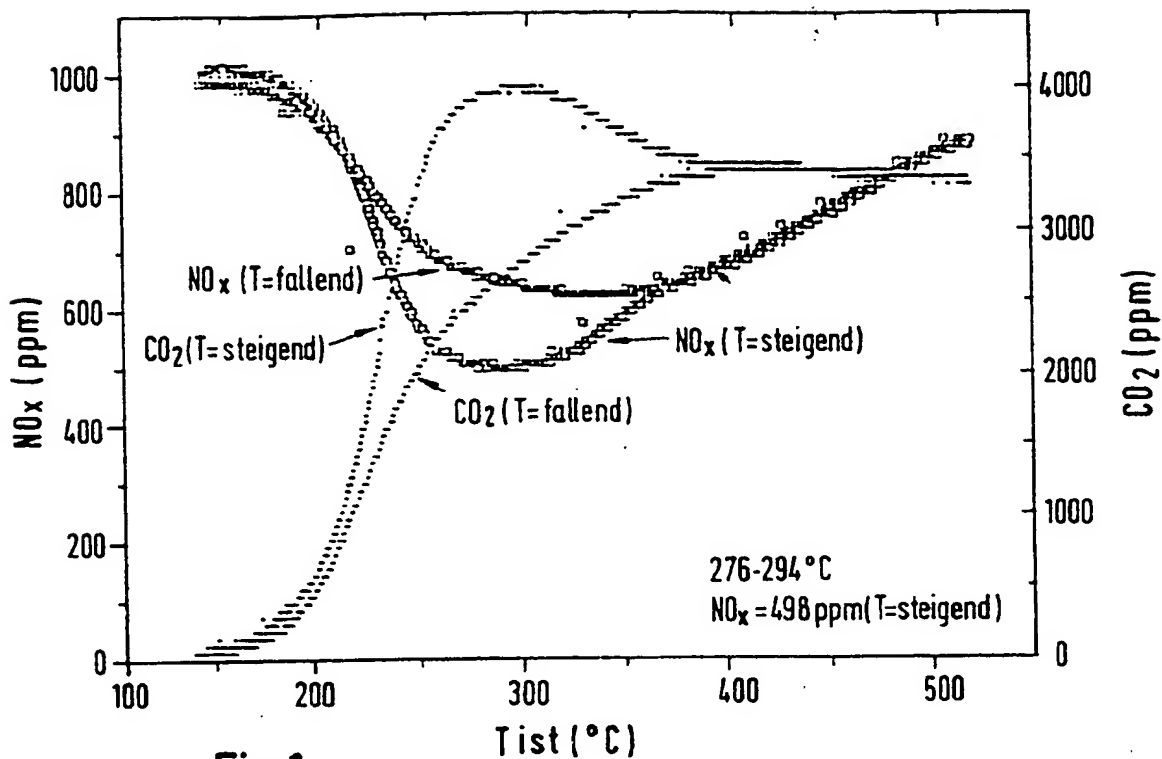


27. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die katalytisch aktive Komponente bei Temperaturen unterhalb der Aktivierungstemperatur, bei der die katalytische Reduktion des NOx- einsetzt, ebenfalls eine NOx-speichernde Komponente ist und daß die katalytisch aktive Komponente bei Temperaturen oberhalb der Aktivierungstemperatur das zuvor zwischengespeicherte NOx freigibt.

28. Speicherkatalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die katalytisch aktive Komponente gleichzeitig das Trägermaterial des Speicherkatalysators ist.



1 / 5





2/5

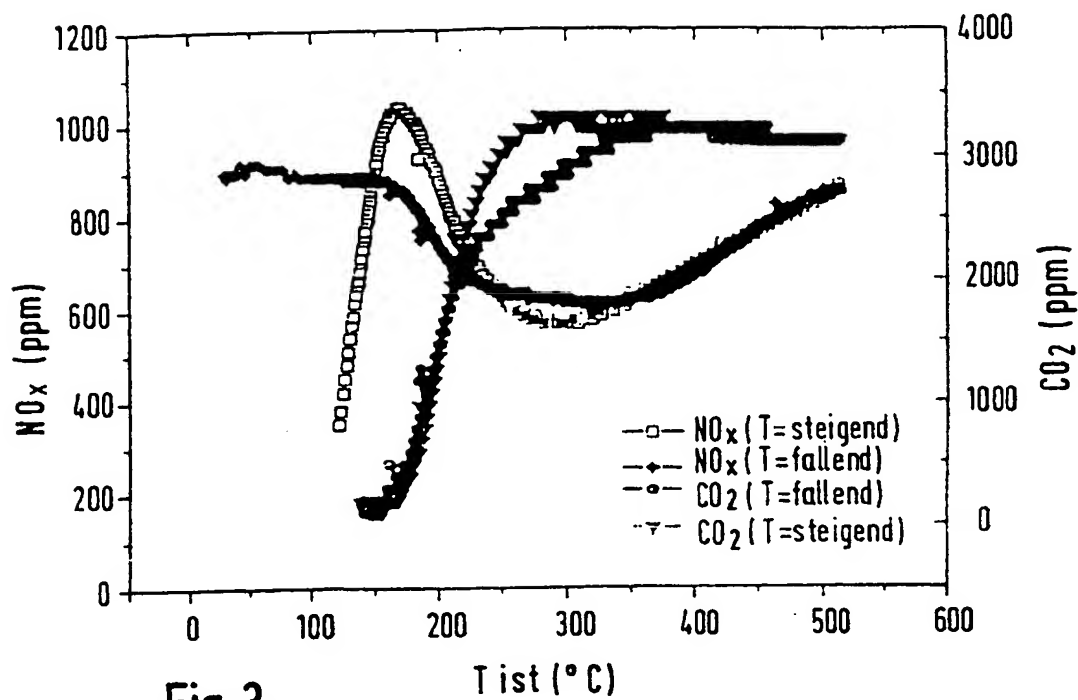


Fig. 3

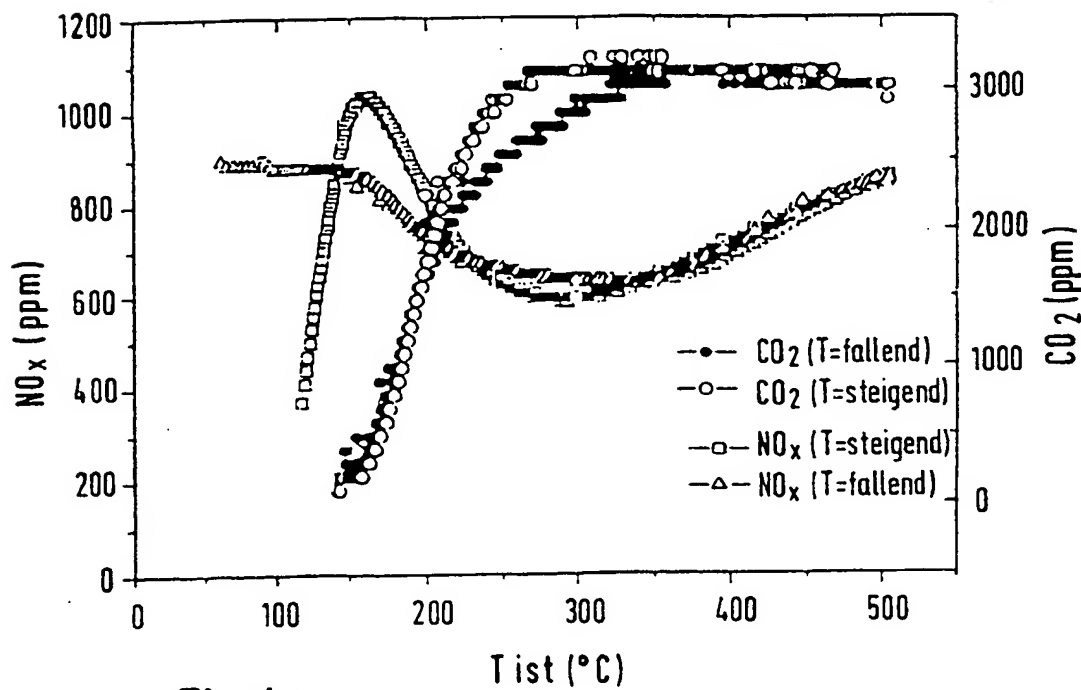


Fig. 4



3/5

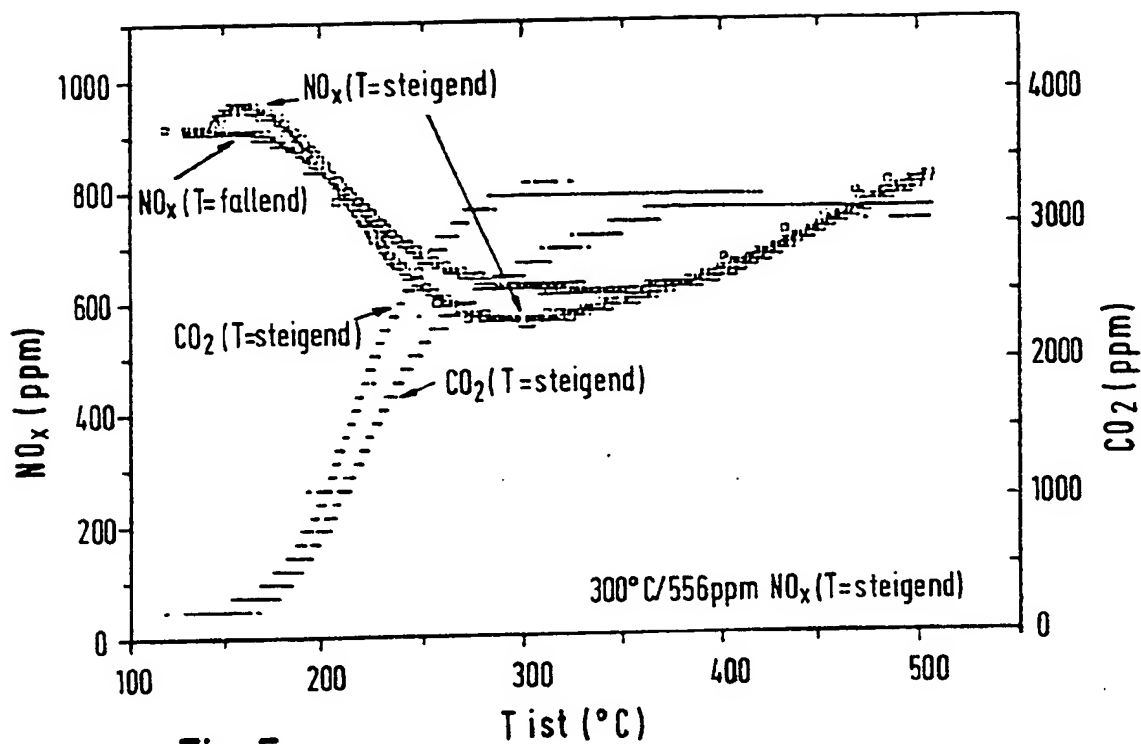


Fig. 5

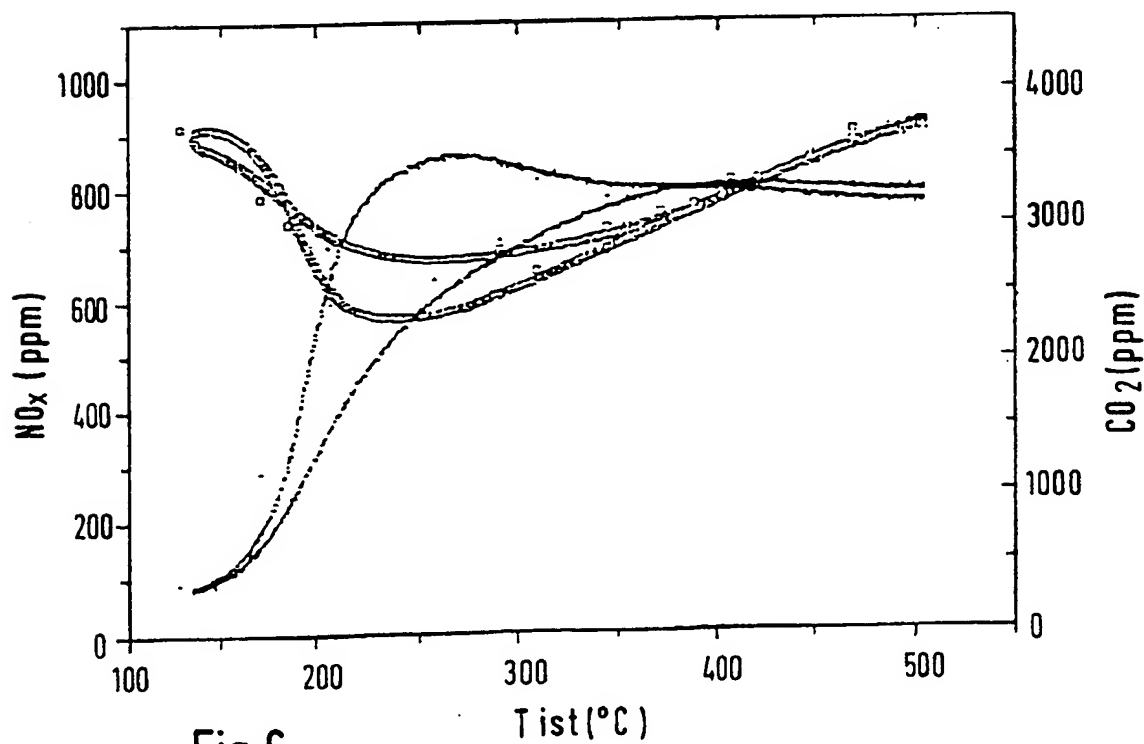


Fig. 6



4 / 5

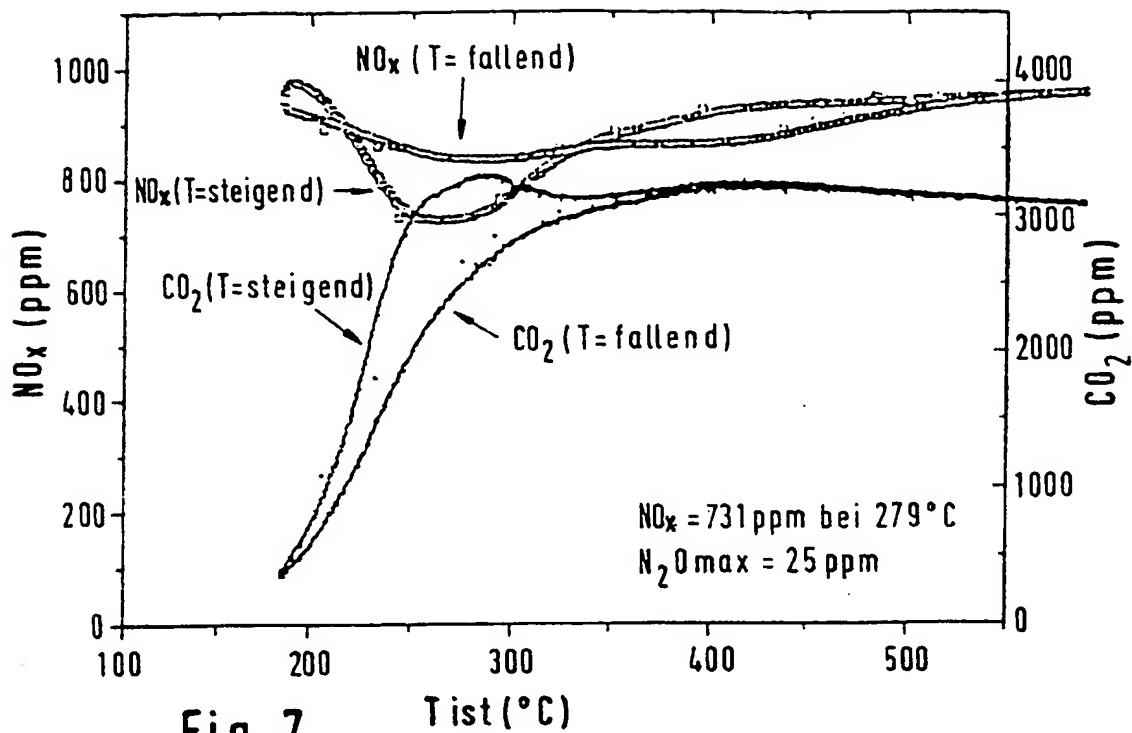


Fig. 7

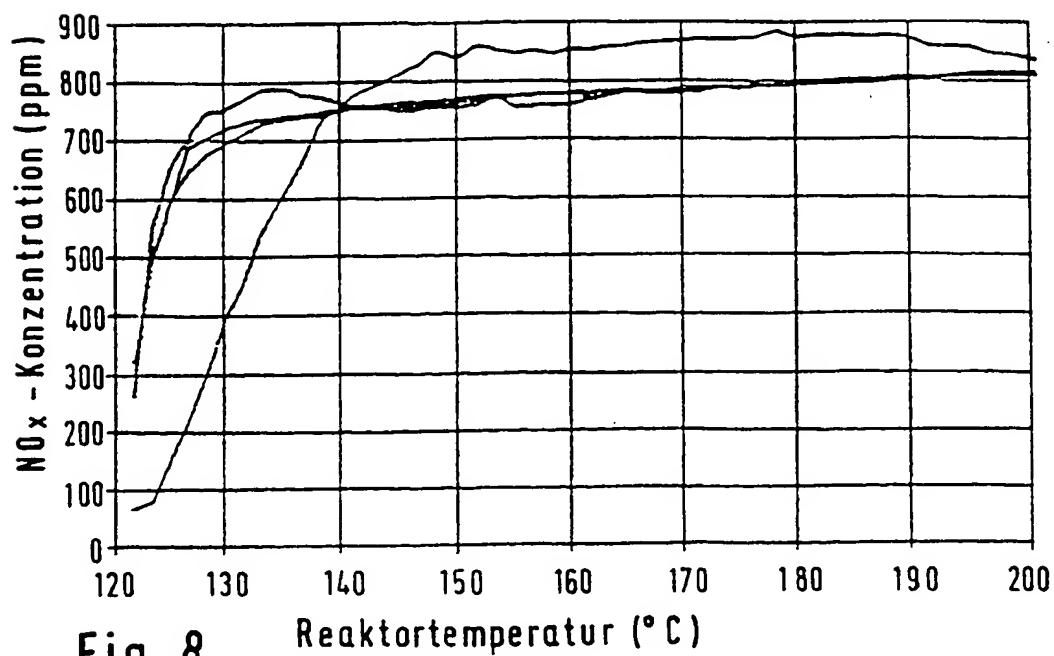


Fig. 8



5/5

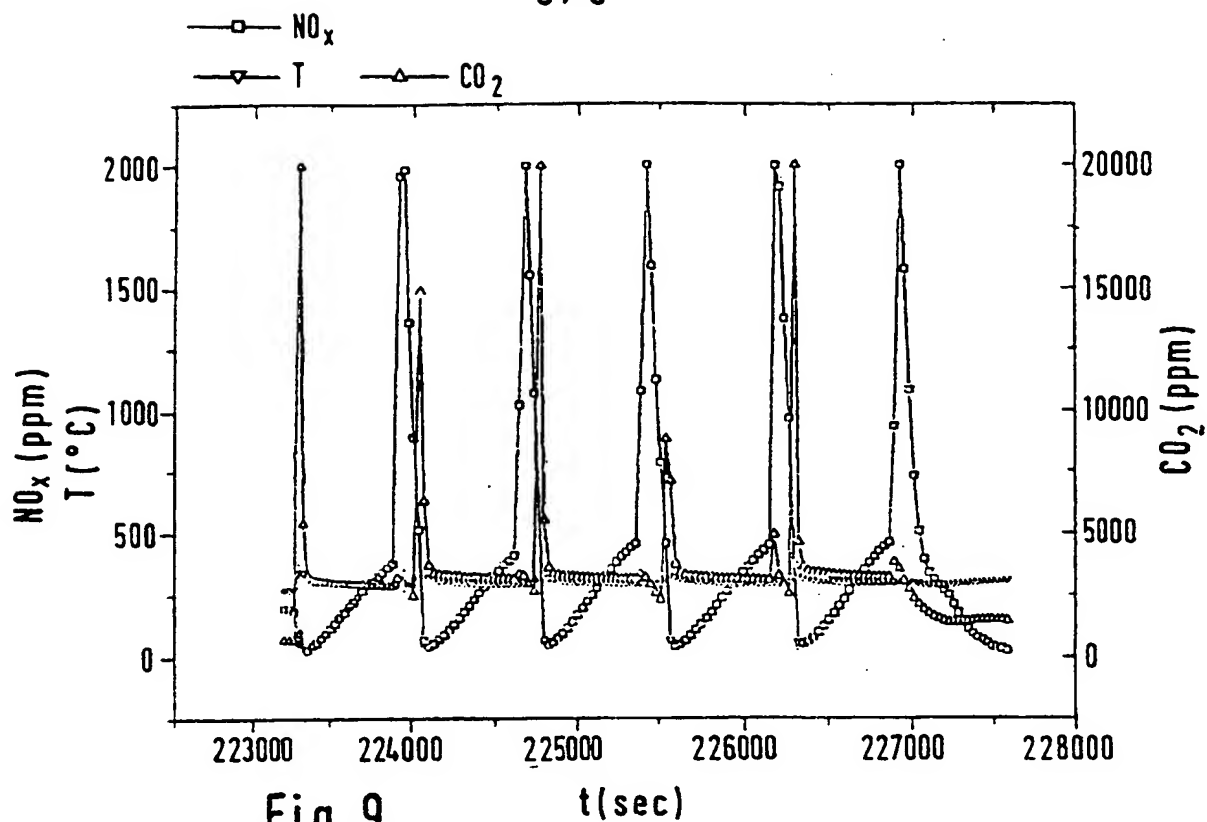


Fig. 9

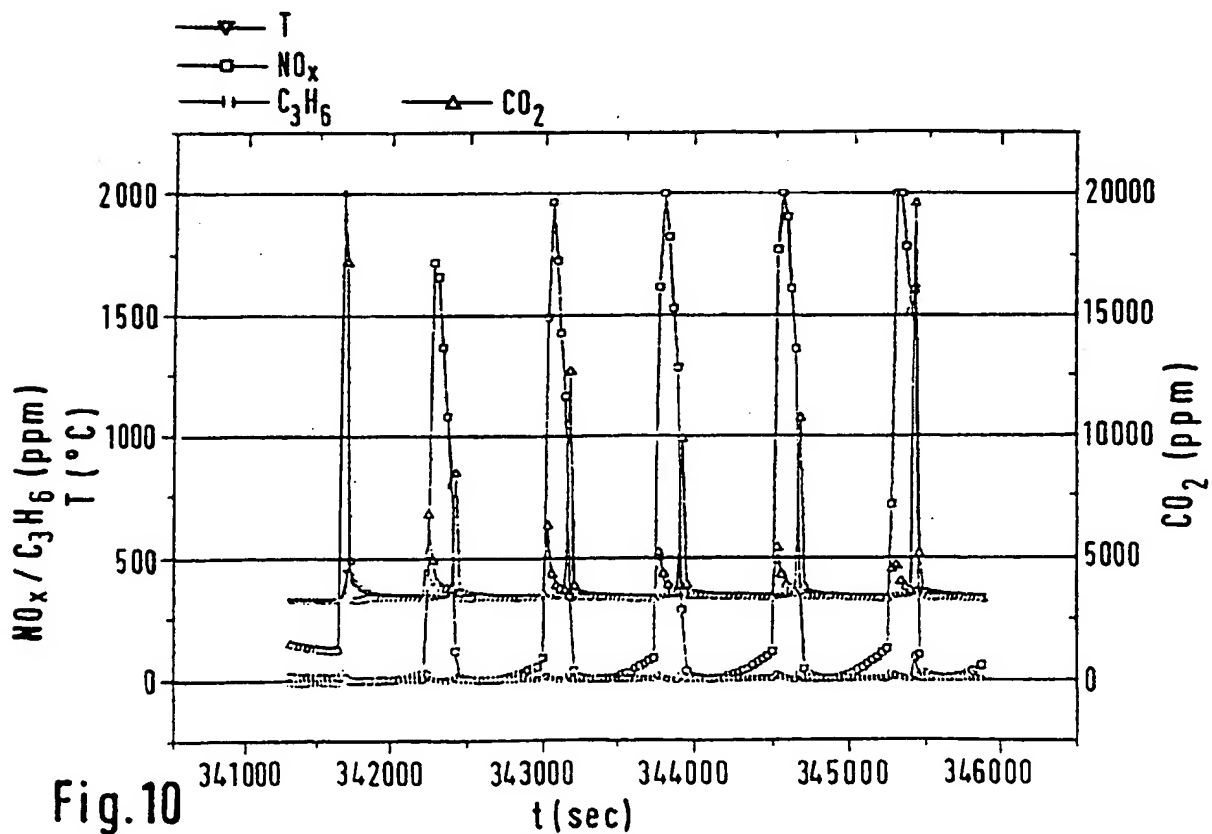


Fig. 10



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/03252

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D53/94 B01J23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 791 390 A (DAIMLER BENZ AG ; BASF AG (DE)) 27 August 1997  see the whole document ---	1-6, 8-18, 24-28
Y	EP 0 664 147 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 26 July 1995  see page 3, line 1 - line 49; claims 1-5; tables 1,2 ---	1-15, 19-23, 25-28
Y	EP 0 685 253 A (DAIMLER BENZ AG) 6 December 1995  see claims 1-20 ---  -/-	1-15, 19-23, 25-28



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 1998

Date of mailing of the international search report

25/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eijkenboom, A



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr 1st Application No

PCT/EP 98/03252

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 210 681 A (SHELL INT RESEARCH) 4 February 1987 see claims; tables 1-3 -----	1-6, 16, 17, 28
A	WO 94 04258 A (UNIV DELAWARE ; STILES ALVIN B (US); HONG CHARLES C (US)) 3 March 1994 see page 8, paragraph 2 - page 14, paragraph 3; claims; table 1 -----	1, 6, 7, 18-27



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03252

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0791390 A	27-08-1997	DE 19606657 C JP 10028842 A	10-07-1997 03-02-1998
EP 0664147 A	26-07-1995	JP 7155601 A DE 69503527 D	20-06-1995 27-08-1998
EP 0685253 A	06-12-1995	DE 4419486 A JP 2684599 B JP 8038908 A US 5580534 A	07-12-1995 03-12-1997 13-02-1996 03-12-1996
EP 0210681 A	04-02-1987	AU 584727 B AU 6066586 A CA 1270807 A DK 360886 A JP 62033540 A	01-06-1989 05-02-1987 26-06-1990 01-02-1987 13-02-1987
WO 9404258 A	03-03-1994	US 5362463 A AU 675455 B AU 5010093 A CA 2140366 A EP 0656809 A JP 8503880 T	08-11-1994 06-02-1997 15-03-1994 03-03-1994 14-06-1995 30-04-1996



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 B01D53/94 B01J23/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 0 791 390 A (DAIMLER BENZ AG ; BASF AG (DE)) 27. August 1997  siehe das ganze Dokument ---	1-6, 8-18, 24-28
Y	EP 0 664 147 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 26. Juli 1995  siehe Seite 3, Zeile 1 - Zeile 49; Ansprüche 1-5; Tabellen 1,2 ---	1-15, 19-23, 25-28
Y	EP 0 685 253 A (DAIMLER BENZ AG) 6. Dezember 1995  siehe Ansprüche 1-20 ---  -/--	1-15, 19-23, 25-28



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. September 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/09/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Badiensteter

Eijkenboom, A



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 210 681 A (SHELL INT RESEARCH) 4.Februar 1987 siehe Ansprüche; Tabellen 1-3 ---	1-6,16, 17,28
A	WO 94 04258 A (UNIV DELAWARE ;STILES ALVIN B (US); HONG CHARLES C (US)) 3.März 1994 siehe Seite 8, Absatz 2 - Seite 14, Absatz 3; Ansprüche; Tabelle 1 -----	1,6,7, 18-27



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung ... die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03252

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0791390 A	27-08-1997	DE 19606657 C JP 10028842 A	10-07-1997 03-02-1998
EP 0664147 A	26-07-1995	JP 7155601 A DE 69503527 D	20-06-1995 27-08-1998
EP 0685253 A	06-12-1995	DE 4419486 A JP 2684599 B JP 8038908 A US 5580534 A	07-12-1995 03-12-1997 13-02-1996 03-12-1996
EP 0210681 A	04-02-1987	AU 584727 B AU 6066586 A CA 1270807 A DK 360886 A JP 62033540 A	01-06-1989 05-02-1987 26-06-1990 01-02-1987 13-02-1987
WO 9404258 A	03-03-1994	US 5362463 A AU 675455 B AU 5010093 A CA 2140366 A EP 0656809 A JP 8503880 T	08-11-1994 06-02-1997 15-03-1994 03-03-1994 14-06-1995 30-04-1996